

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018289

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-409239
Filing date: 08 December 2003 (08.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

20.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 8 日
Date of Application:

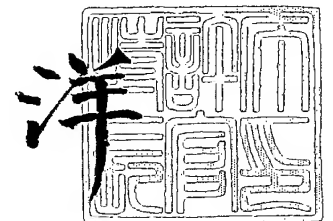
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 9 2 3 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 0 9 2 3 9]

出 願 人 国立大学法人山梨大学
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



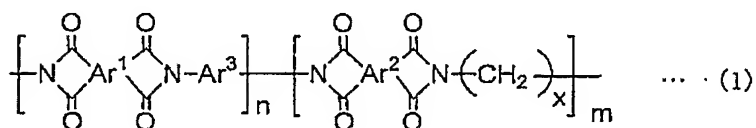
【書類名】 特許願
【整理番号】 U2003P280
【提出日】 平成15年12月 8日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01M 8/06
【発明者】
 【住所又は居所】 山梨県甲府市和田町 2 4 2 1 - 8
 【氏名】 渡辺 政廣
【発明者】
 【住所又は居所】 山梨県甲府市北口 1 - 9 - 1 9 - 3 0 3
 【氏名】 宮武 健治
【発明者】
 【住所又は居所】 山梨県甲府市大手一丁目 4 - 4 - 1 1
 【氏名】 内田 裕之
【特許出願人】
 【識別番号】 391012268
 【氏名又は名称】 山梨大学長
【代理人】
 【識別番号】 100072051
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 杉村 興作
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9709556

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

基本骨格が一般式 (1) で表されることを特徴とするポリイミド樹脂

【化 1】



(式 (1) 中、 Ar^1 と Ar^2 とは炭素数が 6 ～ 20 からなる芳香環であり、隣接するイミド基と 5 または 6 原子のイミド環を形成する。この芳香環は、一部の炭素原子が S、N、O、 SO_2 又は CO で置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 Ar^1 と Ar^2 は同一であっても異なってもよい。

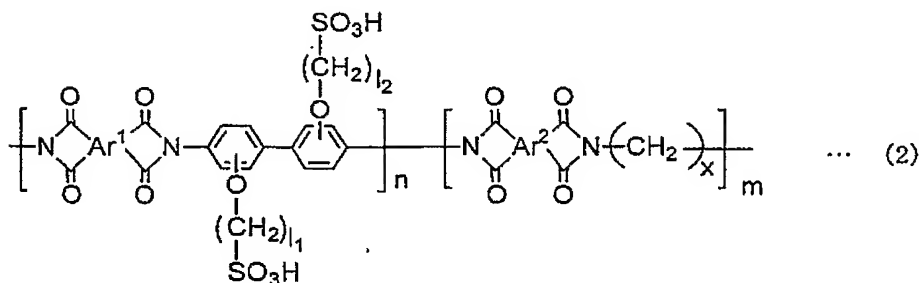
x はアルキレン基の炭素数を表し、1 ～ 20 の整数である。

Ar^3 は炭素数 6 ～ 20 からなる芳香環であり、水素原子の少なくとも一部が炭素数 1 ～ 20 であるスルホアルコキシル基で置換されている。このスルホアルコキシル基は、一部の炭素原子が S、N、O、 SO_2 又は CO で置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 n 、 m は重合度を表し、2 以上の整数である。)

【請求項 2】

前記基本骨格が一般式 (2) で表されることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリイミド樹脂

【化 2】



(式 (2) 中、 Ar^1 と Ar^2 とは炭素数が 6 ～ 20 からなる芳香環であり、隣接するイミド基と 5 または 6 原子のイミド環を形成する。この芳香環は、一部の炭素原子が S、N、O、 SO_2 又は CO で置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 Ar^1 と Ar^2 は同一であっても異なってもよい。

式 (2) 中 l_1 と l_2 はスルホアルコキシル基の炭素数を表し、1 ～ 20 の整数である。 l_1 と l_2 は同一であっても異なってもよい。式 (2) 中、 x はアルキレン基の炭素数を表し、1 ～ 20 の整数である。)

【請求項 3】

前記一般式 (2) において、 l_1 及び l_2 で表されるスルホアルコキシ基の炭素数が 3 又は 4 であることを特徴とする、請求項 2 に記載のポリイミド樹脂。

【請求項 4】

前記一般式 (1) 又は (2) において、 n/m が $95/5$ より小さく $30/70$ より大きいことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかーに記載のポリイミド樹脂。

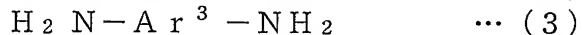
【請求項 5】

平均分子量が 5000 以上であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかーに記載

のポリイミド樹脂。

【請求項 6】

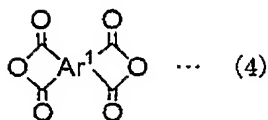
α 、 ω -アルキレンジアミンと、一般式 (3) で表されるジアミノ化合物



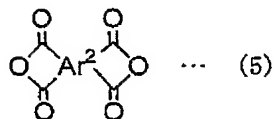
(式 (3) 中、 Ar^3 は炭素数 6～20 からなる芳香環であり、水素原子の少なくとも一部が炭素数 1～20 であるスルホアルコキシル基で置換されている。このスルホアルコキシル基は、一部の炭素原子が S、N、O、 SO_2 又は CO で置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい) と、第三級アミンと、有機溶媒との混合物を加熱溶解する溶解工程と、

前記混合物に対して一般式 (4) 又は (5) で表される芳香族四カルボン酸二無水物化合物

【化 3】



【化 4】



(式 (4)、(5) 中、 Ar^1 と Ar^2 とは炭素数が 6～20 からなる芳香環であり、隣接する無水カルボン酸基と 5 または 6 原子の無水カルボン酸環を形成する。この芳香環は、一部の炭素原子が S、N、O、 SO_2 又は CO で置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 Ar^1 と Ar^2 は同一であっても異なってもよい。) を加えて、有機酸の存在下少なくとも 40℃ 以上に加熱してポリイミド樹脂を得る重合工程と、
を具えることを特徴とする (←改質工程は必須態様ではなく、好ましい態様として規定しました)、ポリイミド樹脂の製造方法。

【請求項 7】

前記重合工程の後に、前記ポリイミド樹脂を少なくとも 150℃ 以上に加熱して前記ポリイミド樹脂の物理的特性を向上する改質工程を具えることを特徴とする、請求項 6 に記載のポリイミド樹脂の製造方法。

【請求項 8】

前記ジアミノ化合物と前記 α 、 ω -アルキレンジアミンとの混合量を、モル比で 95/5 より小さく 30/70 より大きくすることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載のポリイミド樹脂の製造方法。

【請求項 9】

前記 α 、 ω -アルキレンジアミンは、アルキレン基の炭素数が 1～20 の脂肪族ジアミンであることを特徴とする、請求項 6～8 のいずれかに記載のポリイミド樹脂の製造方法。

【請求項 10】

前記一般式 (3) で表される前記ジアミノ化合物が 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(スルホアルコキシ)ビフェニル及び 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ビス(スルホアルコキシ)ビフェニルの少なくとも一方であることを特徴とする、請求項 6～9 のいずれかに記載のポリイミド樹脂の製造方法。

【請求項 11】

前記第三級アミンは、トリエチルアミンであることを特徴とする、請求項 6～10 のい

ずれかに記載のポリイミド樹脂の製造方法。

【請求項 12】

前記有機溶媒は、*m*-クレゾールであることを特徴とする、請求項 6～11 のいずれかに記載のポリイミド樹脂の製造方法。

【請求項 13】

前記一般式 (4) 又は (5) で表される前記芳香族四カルボン酸二無水物が、ナフタレン-1, 8:4, 5-四カルボン酸二無水物であることを特徴とする、請求項 6～12 のいずれかに記載のポリイミド樹脂の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1～5 のいずれかに記載のポリイミド樹脂を含むことを特徴とする、電解質膜。

【請求項 15】

請求項 1～5 のいずれかに記載のポリイミド樹脂と、所定の触媒とを含むことを特徴とする、触媒層。

【請求項 16】

請求項 14 に記載の電解質膜と請求項 15 に記載の触媒層とを接合することを特徴とする、膜／電極接合体。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の膜／電極接合体を含むことを特徴とする、燃料電池。

【請求項 18】

請求項 16 に記載の膜／電極接合体を含むことを特徴とする、電気分解セル。

【請求項 19】

請求項 16 に記載の膜／電極接合体を含むことを特徴とする、電気化学センサ。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂の製造方法、並びにポリイミド樹脂を含む電解質膜、触媒層、膜／電極接合体及びデバイス

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂の製造方法、並びにポリイミド樹脂を含む電解質膜、触媒層、膜／電極接合体及びデバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、酸素と水素の化学反応エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電装置であり、温室ガスや有害物質を発生しないクリーンな次世代エネルギー源として有望視されている。とりわけ固体高分子形燃料電池（PEFC）やメタノール直接型燃料電池（DMFC）は小型軽量化が可能で、電気自動車や家庭用、携帯機器用の電源としても適している。

【0003】

燃料電池はまた、電気エネルギーを投入して上記と逆の反応を行わせることもでき、この場合、水の電気分解による純水素製造装置（電気分解セル）として用いることもできる。さらにアノード、カソードの両電極の水素濃度が異なることに起因した電位差を利用して水素センサ（電気化学センサ）としたり、アノードに被検知気体（例えばCOを含む）を、カソードに空気を供給した電解型センサ（例えばCO用）として用いることもできる。

【0004】

燃料電池や電気分解セル、および電気化学センサーに用いられる電解質膜は、湿潤状態でプロトンのみを透過するイオン交換膜であり、現在では主にパーフルオロアルキルスルホン酸高分子からなる膜が用いられている。

【0005】

しかしながら、100℃以上でのプロトン伝導度と膜強度が低下してしまうため、高温運転に用いることはできない。また、燃料ガスの透過、高コスト化などの問題点もあり、これらが上記デバイスの高性能化を阻んでいる大きな原因となっている。

【0006】

このような問題を解決するため、芳香族高分子に強酸性基を導入し電解質膜とする検討がなされている。耐熱性、耐酸化性、機械強度、コスト、および置換基導入の容易さの点から、ポリイミドが基本骨格として有望な構造の一つとして考えられる。ポリイミド電解質膜については既に研究例があり、例えば、特表2000-510511号公報（米国特許6245881号公報）、特開2002-105199号公報、Macromolecules、35、6707-6713（2002）にスルホン酸化ポリイミドが報告されている。

【0007】

しかしながら、これらポリイミド樹脂は加水分解安定性が充分でなく、80℃の水中で200時間程度の安定性が達成されているのみである。プロトン伝導度を増大させるためにはスルホン酸基の導入量を多くしなければならないが、スルホン酸基の導入量の増加に伴って安定性が低下してしまう。特に、高分子主鎖にスルホン酸基が導入されているため、主鎖の加水分解反応が起こりやすく分子量の低下が著しい。したがって、これまで電解質膜でプロトン伝導性と加水分解安定性を両立させることは極めて困難であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

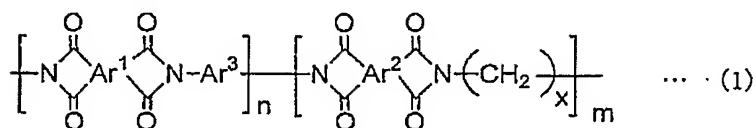
上記事情に鑑みて、本発明では、燃料電池や電気分解セル、および電気化学センサの高性能化を図るために、これらデバイスの電解質に好適なスルホン酸化アルキルポリイミド樹脂及びその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決すべく、本発明は、
基本骨格が一般式（1）で表されることを特徴とするポリイミド樹脂

【化1】



（式（1）中、 Ar^1 と Ar^2 とは炭素数が6～20からなる芳香環であり、隣接するイミド基と5または6原子のイミド環を形成する。この芳香環は、一部の炭素原子がS、N、O、 SO_2 又はCOで置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 Ar^1 と Ar^2 は同一であっても異なってもよい。

x はアルキレン基の炭素数を表し、1～20の整数である。

Ar^3 は炭素数6～20からなる芳香環であり、水素原子の少なくとも一部が炭素数1～20であるスルホアルコキシル基で置換されている。このスルホアルコキシル基は、一部の炭素原子がS、N、O、 SO_2 又はCOで置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 n 、 m は重合度を表し、2以上の整数である。）に関する。

【0010】

上記目的を達成すべく、本発明者らはスルホン酸化ポリイミド化合物の分子構造についての検討を行った。本発明者らは鋭意研究の結果、上述したような主鎖中の疎水基としてアルキレン基を有し、側鎖の酸性基としてスルホアルコキシル基を有するスルホン酸化ポリイミドの製造方法を見出した。このスルホン酸化アルキルポリイミドは、スルホン酸基がアルコキシル基に結合しており、主鎖中の芳香環とは直接結合していない。

【0011】

また、芳香族ジアミンに比べ塩基性の高い脂肪族ジアミンから主鎖イミド結合が形成されているため、加水分解（水の求核置換）反応を受けにくい。これら主鎖側鎖のアルキル基の存在により、主鎖が高い疎水性を保持しており、膜が柔軟性を有している。このため100℃以上でのプロトン伝導度と酸化・加水分解安定性が共に優れることを発見し、本発明を完成するに至った。

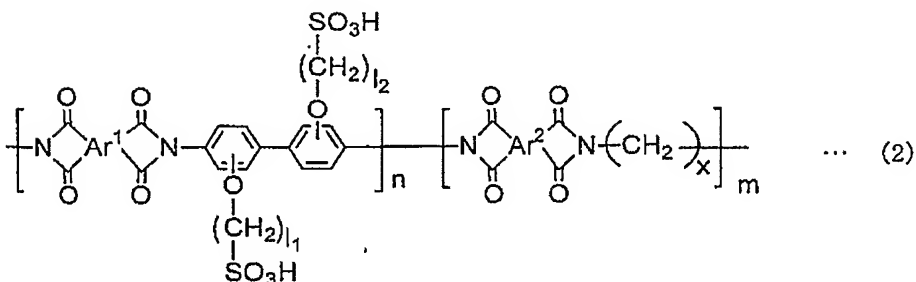
【0012】

すなわち、スルホン酸化ポリイミド樹脂において、スルホン酸基と主鎖とをアルコキシル鎖を介して結合した側鎖型とし、主鎖の一部をアルキレン鎖とすることにより、プロトン伝導性を低下させることなく、さらに耐加水分解性を向上することができる。なお、「一部の炭素原子がS、N、O、 SO_2 又はCOで置換され」とは、炭素原子のみが置換される場合のほか、炭素原子に結合している水素原子もあわせて置換されることを含む意味である。

【0013】

上述したポリイミド樹脂の基本骨格は、好ましくは以下に示す一般式（2）で表される

【化2】



(式(2)中、 Ar^1 と Ar^2 とは炭素数が6～20からなる芳香環であり、隣接するイミド基と5または6原子のイミド環を形成する。この芳香環は、一部の炭素原子がS、N、O、 SO_2 又はCOで置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 Ar^1 と Ar^2 は同一であっても異なってもよい。

式(2)中 l_1 と l_2 はスルホアルコキシ基の炭素数を表し、1～20の整数である。 l_1 と l_2 は同一であっても異なってもよい。式(2)中、 x はアルキレン基の炭素数を表し、1～20の整数である。)

【0014】

なお、本発明の好ましい態様においては、前記一般式(2)において、 l_1 及び l_2 で表されるスルホアルコキシ基の炭素数を3又は4とする。この場合は、前記ポリイミド樹脂の、以下に示す製造方法での合成が容易となり、入手が容易となる。

【0015】

また、本発明の他の好ましい態様においては、前記一般式(1)又は(2)において、 n/m が95/5より小さく30/70より大きくする。この場合、前記ポリイミド樹脂の耐加水分解性及びプロトン伝導性を向上させることができる。

【0016】

さらに、本発明のその他の好ましい態様においては、前記ポリイミド樹脂の平均分子量を5000以上とする。この場合、前記ポリイミド樹脂から電解質膜などを形成した場合において、その強度などを十分に増大させることができるようになる。

【0017】

また、本発明は、上述したポリイミド樹脂を製造する方法に関し、

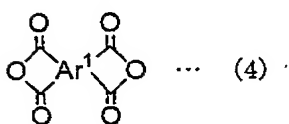
α 、 ω -アルキレンジアミンと、一般式(3)で表されるジアミノ化合物



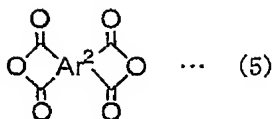
(式(3)中、 Ar^3 は炭素数6～20からなる芳香環であり、水素原子の少なくとも一部が炭素数1～20であるスルホアルコキシ基で置換されている。このスルホアルコキシ基は、一部の炭素原子がS、N、O、 SO_2 又はCOで置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい)と、第三級アミンと、有機溶媒との混合物を加熱溶解する溶解工程と、

前記混合物に対して一般式(4)又は(5)で表される芳香族四カルボン酸二無水物化合物

【化3】



【化 4】



(式 (4)、(5) 中、 Ar^1 と Ar^2 とは炭素数が 6 ～ 20 からなる芳香環であり、隣接する無水カルボン酸基と 5 または 6 原子の無水カルボン酸環を形成する。この芳香環は、一部の炭素原子が S、N、O、 SO_2 又は CO で置換されていてもよく、又、一部の酸素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 Ar^1 と Ar^2 は同一であっても異なってもよい。) を加えて、有機酸の存在下少なくとも 40℃ 以上に加熱してポリイミド樹脂を得る重合工程と、を具えることを特徴とする。

【0018】

本発明の製造方法によれば、スルホン酸基と主鎖とをアルコキシル鎖を介して結合し、主鎖中にアルキレン基を導入した、耐加水分解性に優れた前記ポリイミド樹脂を製造することができる。

【0019】

なお、上述した製造方法は、必要に応じて、前記重合工程の後に、前記ポリイミド樹脂を少なくとも 150℃ 以上に加熱して前記ポリイミド樹脂の物理的特性を向上する改質工程を含むことができる。

【0020】

前記製造方法において、前記ジアミノ化合物と前記 α 、 ω -アルキレンジアミンとの混合量を、モル比で 95/5 より小さく 30/70 より大きくする。これによって、最終的に得た前記ポリイミド樹脂の耐加水分解性及びプロトン伝導性をより向上させることができるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

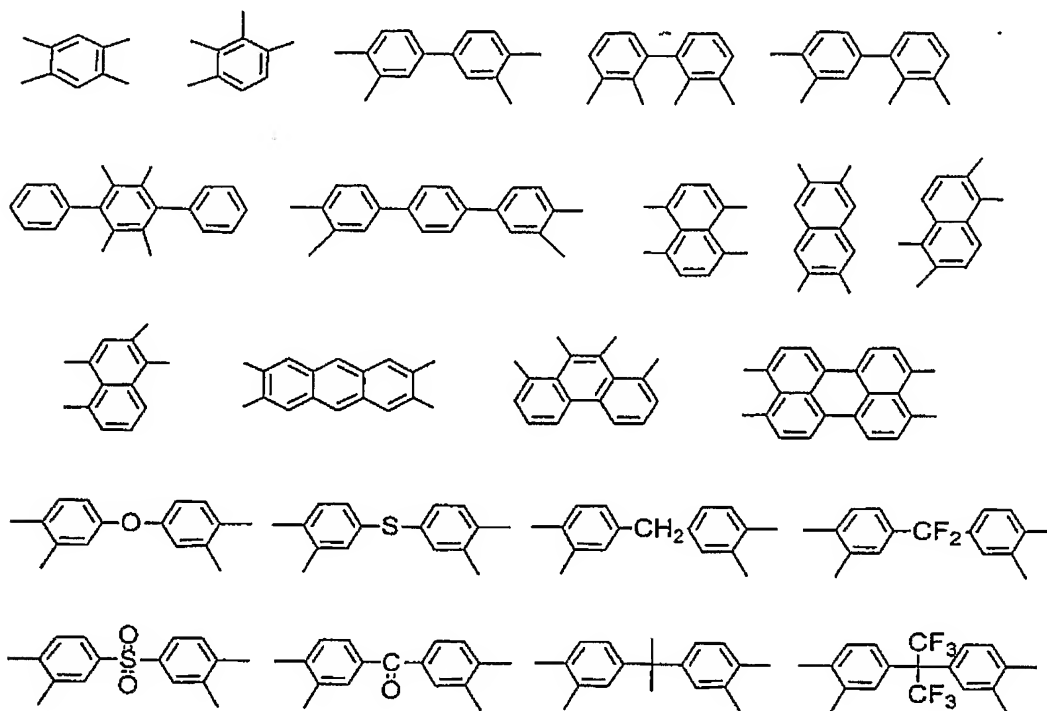
【0021】

(ポリイミド樹脂)

本発明のポリイミド樹脂は、上述した一般式 (1) で表されることを特徴とする。一般式 (1) における Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 として好ましい置換基を具体的に以下に示す。なお、一般式 (1) における Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 で示されるそれぞれの化学構造は、すべて同じである必要はなく、複数の置換基が混在した共重合体または混合物であってもよい。

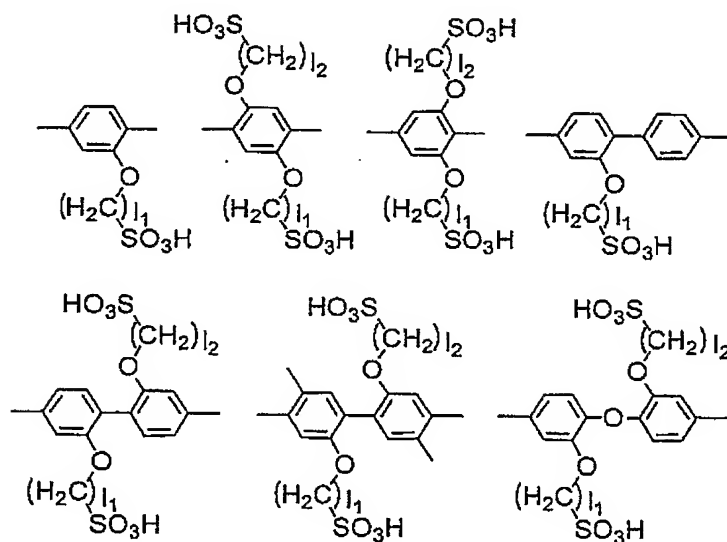
【0022】

【化5】

$$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 :$$


【0 0 2 3】

【化 6】

$$\text{Ar}^3:$$


【 0 0 2 4 】

これらの中でも、特に、上述した一般式(2)で表されるポリイミド樹脂が好ましい。この場合、一般式(2)構造式中に $1_1 : 1_2$ で示されるスルホアルコキシル基の炭素数は、合成および出発物の入手の容易さから、3又は4であることが好ましい。

【0 0 2 5】

一般式（１）、（２）で示されるポリイミド樹脂の分子量は特に限定されないが、電解質膜の強度の点から重合平均分子量が、少なくとも５０００以上であることが望ましい。

【0 0 2 6】

また、一般式(1)、(2)中の n 、 m の値は、 n/m が $95/5$ より小さく $30/70$ より大きいことが好ましい。 n/m を $95/5$ より小さくすることでポリイミド樹脂の耐加水分解性が向上でき、 $30/70$ より大きくすることでプロトン伝導性が向上できる。より好ましくは、 $80/20$ 以下 $40/60$ 以上である。

【0027】

なお、ポリイミド樹脂の構造は、一般式(1)、(2)中でかっこ内の構造の共重合体であるが、この2つの構造の順番は規則的なもの(ブロック共重合体、交互共重合体)であってもランダムなものであってもどちらでも構わない。

【0028】

(ポリイミド樹脂の製造方法)

次に、前記ポリイミド樹脂を製造する方法について一例を挙げて説明する。本発明のポリイミド樹脂の製造方法は、以下に示すように溶解工程及び重合工程を含む。

【0029】

溶解工程においては、 α 、 ω -アルキレンジアミンと、一般式(3)で表されるジアミノ化合物



(式(3)中、 Ar^3 は炭素数6~20からなる芳香環であり、水素原子の少なくとも一部が炭素数1~20であるスルホアルコキシル基で置換されている。このスルホアルコキシル基は、一部の炭素原子がS、N、O、 SO_2 又はCOで置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい)と、第三級アミンと、有機溶媒との混合物を加熱溶解する。

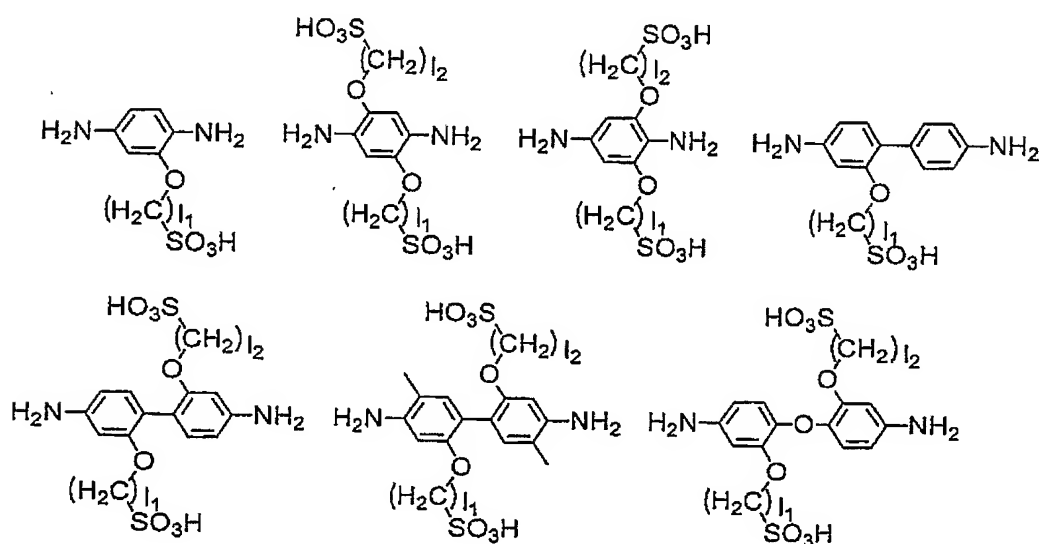
【0030】

前記 α 、 ω -アルキレンジアミンとしては、アルキレン基の炭素数が1~20の脂肪族ジアミンであることが好ましい。前記 α 、 ω -アルキレンジアミンは単独の化合物から構成することもできるし、複数の化合物から構成することもできる。

【0031】

前記ジアミノ化合物としては、一般式(3)で表される化合物である。具体的には、

【化7】



を例示することができる。

【0032】

これらの化合物中でも、特に4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(スルホアルコキシ)ビフェニル及び4,4'-ジアミノ-3,3'-ビス(スルホアルコキシ)ビフェニルの少なくとも一方であることが好ましい。前記ジアミノ化合物は単独の化合物から構成す

ることもできるし、複数の化合物から構成することもできる。

【0033】

ジアミノ化合物と α , ω -アルキレンジアミンとの混合量は、モル比で 95/5 より小さく 30/70 より大きいことが好ましい。モル比で 95/5 より小さくすることで製造されるポリイミド樹脂の耐加水分解性が向上でき、30/70 より大きくすることでプロトン伝導性が向上できる。より好ましくは、80/20 以上 40/60 以下とする。

【0034】

前記第三級アミンは、スルホン酸基を有するジアミノモノマーを、有機溶媒に溶解させるために用いる。前記第三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジアザビシクロウンデセン等が例示できる。特に、トリエチルアミンが好ましい。これら第三級アミンは、単独で用いるほか、2つ以上の第三級アミンの混合物として用いてもよい。

【0035】

前記有機溶媒としては、高沸点、高極性のものが好ましく、フェノール、m-クレゾール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリジノン等が例示できる。特に、m-クレゾールが好ましい。これら有機溶媒は、単独で用いるほか、2つ以上の有機溶媒の混合物として用いてもよい。

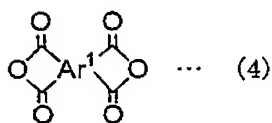
【0036】

なお、上述した α , ω -アルキレンジアミン、ジアミノ化合物、第三級アミン及び有機溶媒との混合物は、例えば 40~150℃ 程度に加熱して溶解する。

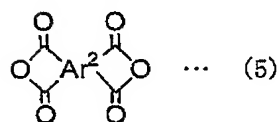
【0037】

重合工程においては、加熱溶解した前記混合物に対して一般式 (4) 又は (5) で表される芳香族四カルボン酸二無水物化合物を加えて、有機酸の存在下少なくとも 40℃ 以上に加熱して重合を行い、上述したようなポリイミド樹脂を得る。

【化8】



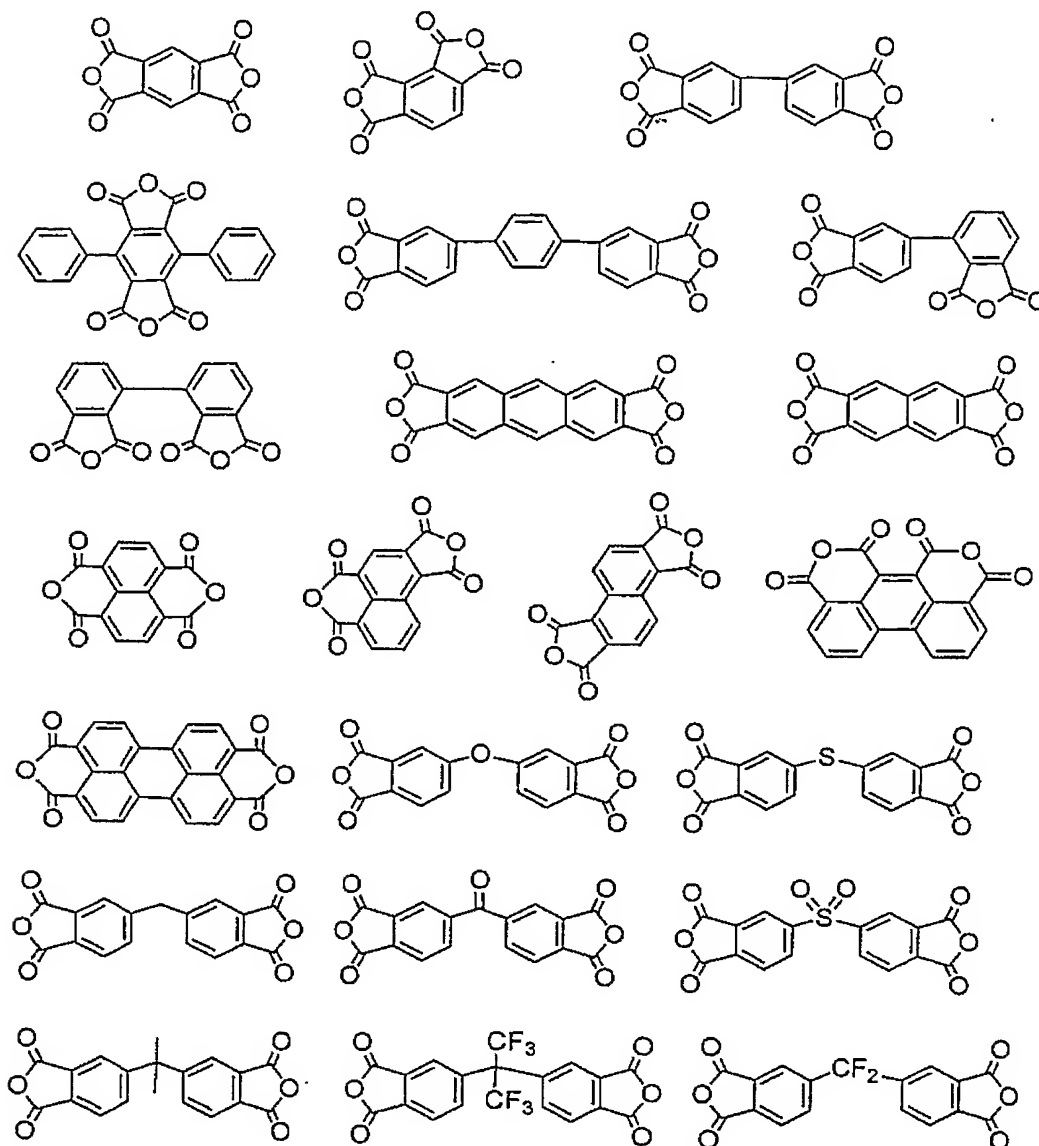
【化9】



【0038】

前記芳香族四カルボン酸二無水物化合物としては、以下に示すものを例示することができる。

【化 1 0】



【 0 0 3 9 】

前記芳香族四カルボン酸二無水物化合物としては、ナフタレン-1, 8:4, 5-四カルボン酸二無水物を用いることが好ましい。前記芳香族四カルボン酸二無水物化合物は単独の化合物から構成することもできるし、複数の化合物から構成することもできる。

【 0 0 4 0 】

(ジアミノ化合物+ α , ω -アルキレンジアミン)と芳香族四カルボン酸二無水物は、1：1のモル比で反応する。したがって、(ジアミノ化合物+ α , ω -アルキレンジアミン)と芳香族四カルボン酸二無水物とを加える量は、モル比が1：1程度になるように調整する。

【 0 0 4 1 】

本重合工程で使用する前記有機酸は重合・閉環反応触媒であり、ポリアミック酸の生成とこの閉環によるイミド環形成を促進する。有機酸としては高沸点かつ溶媒への溶解性が高い化合物が望ましく、安息香酸、メチル安息香酸、ジメチル安息香酸、サリチル酸等が例示される。特に、安息香酸が好ましい。

【0 0 4 2】

なお、前記有機酸は重合工程で存在するならば前述の溶解工程で添加してもよい。有機

酸を添加する量としては特に限定しないが、安息香酸の場合には、四カルボン酸二無水物化合物に対して1～6倍モル程度加えることが望ましい。また、混合物を加熱する温度としては少なくとも40℃以上であり、好ましくは170～180℃程度とすることで効率よく重合反応が進行し、高分子量ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0043】

本発明の製造方法においては、上述した溶解工程及び重合工程に加えて改質工程を施すこともできる。前記改質工程は、重合により生成したポリイミド樹脂中の構造欠陥を是正して、ポリイミド樹脂の物理的特性を向上する工程である。ここで構造欠陥とは、ポリイミド樹脂中の未閉環部分（アミック酸）である。

【0044】

具体的には、前記重合工程の後に、前記ポリイミド樹脂を少なくとも150℃以上、好ましくは190℃～220℃に加熱して行う。この場合、前記ポリイミド樹脂は、その重合温度以上に加熱させるので、脱水反応を通じ、重合体中の未閉環部分のイミド化が促進され、その結果構造欠陥のないポリイミド樹脂を得ることができるようになる。

【0045】

（電解質膜）

前記ポリイミド樹脂を主成分とする高分子材料を製膜して、電解質膜とすることができる。製膜方法は特に限定せず、溶液を平板上にキャストするキャスト法、ダイコート、コンマコート等により平板上に溶液を塗布する方法、スピンコート法、熔融した高分子材料を延伸等する方法などの一般的な方法が採用できる。この高分子材料は前記ポリイミド樹脂を単独で用いるほか、その他の高分子電解質等と混合して用いてもよい。

【0046】

前述のような耐加水分解性に優れたポリイミド樹脂を電解質膜に採用することで、前記電解質膜の耐久性が向上する。また、従来から汎用されているナフイオン（商標）等のようなフッ素系樹脂よりも低コストで製造することができる。

【0047】

（触媒層）

前記ポリイミド電解質と電極触媒を混合することによって、電極触媒層とすることができる。ここで用いる触媒としては特に限定されず、市販の触媒材料を用いることが可能である。例えば、カーボン粉末状に白金や白金合金の微粒子を分散させた担持触媒を用いることができる。この触媒を本発明のポリイミド電解質を溶解した溶液、および必要ならば他の結着剤等と混合、乾燥することにより、電解質を触媒表面に被覆した触媒層を得ることができる。

【0048】

（膜／電極接合体）

本発明のポリイミド電解質膜を前記触媒層で挟持することにより、膜／電極接合体（MEA）とすることができる。電解質膜と触媒層を扶持する方法は特に限定しないが、例えばホットプレスする方法などが挙げられる。

【0049】

（燃料電池、電気分解セル、電気化学センサ）

前記の膜／電極接合体の両側の反応電極にそれぞれ燃料と酸化剤を供給することによって、燃料電池とすることができる。また水、水蒸気、電解質水溶液、水素混合ガスなどを供給することによって、電気分解セル、電気化学センサとして用いることができる。

【実施例】

【0050】

（試験例1）

シール付の水銀温度計、窒素導入口、還流管を付した100mLの四口フラスコに、0.6107g（1.25mmol）の4,4'-ジアミノ-3,3'-ビス（スルホプトキシ）ビフェニル（以下「3,3'-BSBB」と称す、3,3'-ジヒドロキシベンジンより合成）と、0.2154g（1.25mmol）の1,10'-デカメチレンジ

アミン（以下「DMDA」と称す、東京化成社製）と、0.70 mL (6 mmol) のトリエチルアミン (Aldrich社製) と、10 mL の α -クレゾール (関東化学社製) とを加えて、窒素気流下 80℃ で 10 分間加熱した。この混合物を激しく攪拌して、透明均一溶液を得た（溶解工程）。

【0051】

得られた混合溶液中に、0.6705 g (2.50 mmol) のナフタレン-1, 8:4, 5-四カルボン酸二無水物（以下「TCND」と称す、Aldrich社製）と、1.250 g (10.23 mmol) の安息香酸（関東化学社製）と、7 mL の α -クレゾールとを加えた。その結果、赤褐色の反応溶液が得られた。その後、窒素気流下で室温まで冷却し、24 時間攪拌した。その後、175℃ で攪拌しながら 15 時間加熱した。反応溶液は粘稠となった（重合工程）。

【0052】

次いで窒素気流下、195℃ で 5 時間加熱した（改質工程）。その後、加熱を止めて 60℃ にまで冷却した。その結果、赤褐色で粘稠なポリイミド共重合体の溶液が得られた。

【0053】

次いで、前記ポリイミド共重合体をガラス基板上にキャスト法にて成膜し、電解質膜を形成した。キャスト法は前記ガラス基板上に前記共重合体を含む溶液をそのまま流した後、60℃ で一日自然乾燥を行うという条件下で実施した。その後、80℃ で 12 時間常圧乾燥を行った後、さらに 80℃ で 12 時間減圧乾燥を実施し、前記電解質膜を形成した。

【0054】

前記電解質膜からは、赤外吸収スペクトルにおいて、2926、2854 (ν_{CH})、1706、1665 ($\nu_{C=O}$)、1579 ($\nu_{C=C}$)、1345 (ν_{CN})、1248、1200 ($\nu_{S=O}$)、 cm^{-1} の吸収ピークが観測された。また、前記電解質膜を溶媒（重水素化ジメチルスルホキシド）に溶解した試料の 1H -NMR スペクトルにおいて、8.75 (Ar, naphthylene, 4H)、7.58 (Ar, biphenylene, 6H)、4.13 (CH_2 , 4H)、2.35 (CH_2 , 2H)、1.59 (CH_2 , 8H)、1.33 (CH_2 , 4H) ppm の吸収ピークが観測された。これらスペクトル解析より、得られたポリイミド共重合体は前期一般式 (2) における $Ar^1 = Ar^2 = 1, 4, 5, 8$ -ナフチレン、 n/m が 70/30 でスルホアルコキシル基の置換位置が 3、3'、 $l_1 = l_2 = 4$ 、 $x = 10$ である化合物であることが確認された。

【0055】

(試験例 2)

上述した溶解工程において、3, 3'-BSBB の代わりに、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ビススルホプロポキシビフェニル（以下「3, 3'-BSPB」と称す）を用い、これらと DMDA との添加量の和を 2.0 mmol とした以外は、試験例 1 と同様にしてポリイミド共重合体を製造し、電解質膜を形成した。

【0056】

前記電解質膜を試験例 1 と同じ解析に供し、得られたポリイミド共重合体は前記一般式 (2) における $Ar^1 = Ar^2 = 1, 4, 5, 8$ -ナフチレン、 n/m が 70/30 でスルホアルコキシル基の置換位置が 3、3'、 $l_1 = l_2 = 3$ 、 $x = 10$ である化合物であることが確認された。

【0057】

(試験例 3)

前記 DMDA の代わりに、1, 6-ヘキサメチレンジアミンを用いた以外は、試験例 2 と同様にしてポリイミド共重合体を製造し、電解質膜を形成した。前記電解質膜を試験例 1 と同じ解析に供し、得られたポリイミド共重合体は前記一般式 (2) における $Ar^1 = Ar^2 = 1, 4, 5, 8$ -ナフチレン、 n/m が 70/30 でスルホアルコキシル基の置換位置が 3、3'、 $l_1 = l_2 = 3$ 、 $x = 6$ である化合物であることが確認された。

【0058】

(耐酸化性)

試験例 1～3 で得た電解質膜をフェントン試薬（2 p p m の硫酸鉄を含有する 3 % 過酸化水素水溶液）中、80℃で加熱し、前記電解質膜の外観を経時的に観察した。前記電解質膜が溶解を始めた時間と完全に溶解した時間とを記録した。比較のために、市販のフッ素系膜（n a f i o n 112）（比較例 1）及び上記一般式（2）において、 n/m が 70/30 であり、スルホン基が 2, 2' 一位に直接結合を有するポリイミド共重合体からなる電解質膜（比較例 2）に対しても、同様の耐酸化試験を実施した。

【0059】

（耐加水分解性）

試験例 1～3 で得た電解質膜、並びに上述した比較例 1 に関するフッ素系膜及び比較例 2 に関する電解質膜に対して、高温高湿度（140℃、湿度 100%）雰囲気にて 24 時間さらし、試験後の試料の外観を観察した。

【0060】

（プロトン伝導度の測定）

試験例 1～3 で得た電解質膜、並びに比較例 1 に関するフッ素系膜及び比較例 2 に関する電解質膜を、5×40mm の大きさに切り取り、4 端子法により交流インピーダンスを測定した。測定は 120℃で相対湿度 100%、電流値として 0.005mA の定電流、掃引周波数として 10～20000Hz の条件で行った。得られたインピーダンスと膜端子間距離（10mm）、膜厚（30μm）から、プロトン伝導度を算出した。

【0061】

【表 1】

| | スルホアルコ キシル基置換 位置 | $I_1=I_2$ | x | 溶解開始 (時:分) | 溶解完了 (時:分) | 外観 | プロトン 伝導度 (Scm^{-1}) |
|----------------------|------------------------|-----------|-----|---------------|---------------|------|--------------------------------------|
| 試験例 1 | 3, 3' | 4 | 10 | 0:54 | 2:00 | 破れない | 0.12 |
| 試験例 2 | 3, 3' | 3 | 10 | 0:55 | 2:10 | 破れない | 0.15 |
| 試験例 3 | 3, 3' | 3 | 10 | 0:45 | 1:45 | 破れない | 0.18 |
| 比較例 1 (フッ素系膜) | — | — | — | — | — | — | 0.10 |
| 比較例 2 (主鎖型ポリイミド膜) | 2, 2' | 0 | 0 | 0:00 | 0:10 | 破れる | 0.15 |

【0062】

表 1 から明らかなように、スルホン酸基と主鎖とをアルコキシル鎖を介して結合する試験例 1～3 の試料は、高いプロトン伝導度を保持したまま膜の耐加水分解性を大幅に向上でき、機械強度を保持できることが明らかとなった。

【0063】

また、試験例 1～3 に関する試料は、フェントン試薬中における溶解完了時間が比較例 2 に比べ 10 倍以上長くなり、耐酸化性も大きく向上することが分かった。さらに、試験例 1～3 いずれの試料も、比較例 1 のフッ素系膜に比べ高いプロトン伝導度を示した。

【0064】

以上のことから、主鎖にアルキレン基を導入し、スルホン酸基をポリイミド主鎖にアルキル基を介して連結した、本発明のポリイミド樹脂からなる電解質膜は、プロトン伝導特性を損なわずに耐加水分解性および耐酸化性が向上できることが分かる。

【0065】

（触媒層・膜／電極接合体の作製）

白金を 30wt% で高分散担持したカーボンブラック 1g と試験例 1 のポリイミド樹脂 1.00g を 10mL の m -クレゾール/DMF（体積比 1/9）中で混練した。このペースト 0.15mL を撥水化カーボンペーパーを用いて作成したガス拡散層（面積 10 cm^2 ）上に均一に塗布し、80℃で 2 時間乾燥を行った。これを冷間プレス（10kg/ cm^2 ，10sec）した後、1N 硝酸エタノール溶液 400mL 中に浸漬し 12 時間攪

拌した。この酸処理工程を更に2回繰り返した後、エタノールで洗浄、80℃で2時間乾燥を行った。得られた電極触媒2枚で酸処理したポリイミド膜（厚さ50 μ m、表面積10cm²）を挟み込んでホットプレスし、触媒層・膜／電極複合体を得た。

【0066】

[燃料電池試験]

次に燃料電池の構成を模式的に図1に示す。上述のようにして得た触媒層・膜／電極接合体11は、二つのガス拡散層14A及び14Bに挟持されている。接合体11の一主面側にはアノード側触媒層12A及びアノード側撥水性集電体13Aを接触してなるアノード側ガス拡散電極14Aが設けられており、他方の主面側にはカソード側触媒層12B及びカソード側溝水性集電体13Bを接触してなるカソード側ガス拡散電極14Bが接合されている。

【0067】

さらに、アノード側のガス拡散電極14Aの、接合体11と相対する側には反応ガス供給溝15Aを有するセパレータ16Aが接し、セパレータ16Aの供給溝15A間に集電部17Aが形成されている。同様にカソード側のガス拡散電極14Bには反応ガス供給溝15Bを有するセパレータ16Bが接し、セパレータ16Bの供給溝15B間に集電部17Bが形成されている。

【0068】

両集電部16A、16B間を負荷18を有する導線で接続し、アノード側に水素（200mL/min、90℃加湿）、カソード側に酸素（100mL/min、60℃加湿）を供給して80℃で測定した電流電位特性を表2に示した。

【0069】

【表2】

| 電位 (V) | 電流密度 (mA/cm ²) |
|--------|----------------------------|
| 0.9 | 26 |
| 0.7 | 1680 |
| 0.5 | 3260 |

【0070】

表2から明らかなように、本発明による燃料電池は高い性能を有している。

【0071】

以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】本発明の燃料電池の一例を示す構成図である。

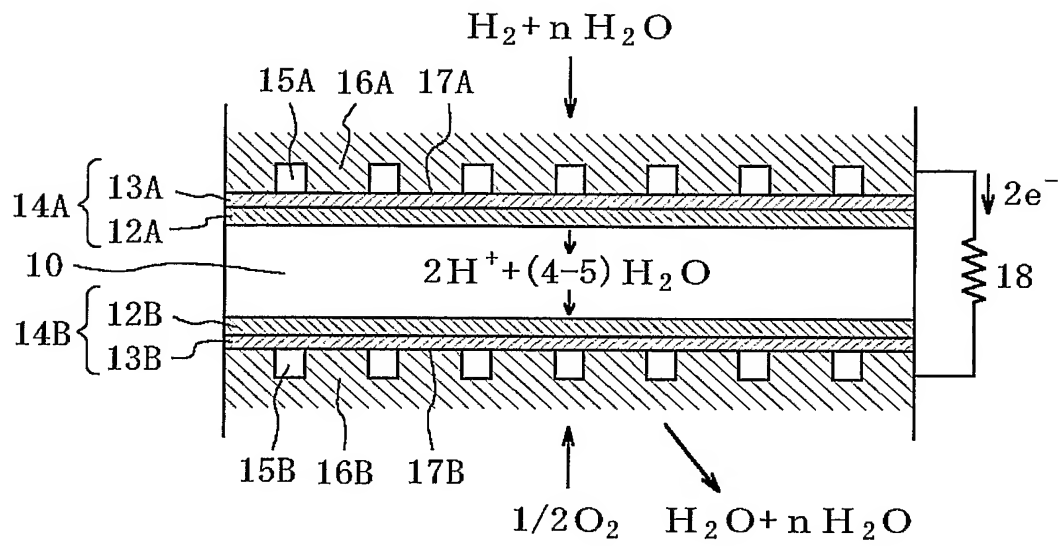
【符号の説明】

【0073】

- 11 触媒層・膜／電極接合体
- 12A アノード側触媒層
- 12B カソード側触媒層
- 13A アノード側撥水性集電体
- 13B カソード側溝水性集電体
- 14A アノード側ガス拡散電極
- 14B カソード側ガス拡散電極
- 15A, 15B 反応ガス供給溝
- 16A, 16B セパレータ
- 17A, 17B 集電部

【書類名】 図面

【図 1】



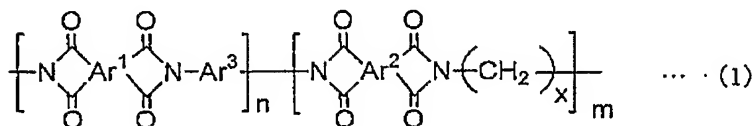
【書類名】要約書

【要約】

【課題】燃料電池や電気分解セル、および電気化学センサの高性能化を図るために、これらデバイスの電解質に好適なスルホン酸化アルキルポリイミド樹脂及びその製造方法を提供する。

【解決手段】基本骨格が一般式(1)で表されることを特徴とするポリイミド樹脂からなる電解質膜。

【化1】



(式(1)中、 Ar^1 と Ar^2 とは炭素数が6～20からなる芳香環であり、隣接するイミド基と5または6原子のイミド環を形成する。この芳香環は、一部の炭素原子がS、N、O、 SO_2 又はCOで置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 Ar^1 と Ar^2 は同一であっても異なってもよい。

x はアルキレン基の炭素数を表し、1～20の整数である。

Ar^3 は炭素数6～20からなる芳香環であり、水素原子の少なくとも一部が炭素数1～20であるスルホアルコキシル基で置換されている。このスルホアルコキシル基は、一部の炭素原子がS、N、O、 SO_2 又はCOで置換されていてもよく、又、一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子又はパーフルオロ脂肪族基で置換されていてもよい。 n 、 m は重合度を表し、2以上の整数である。)

【選択図】なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【整理番号】 CHIZAI0605
【提出日】 平成16年 7月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-409239
【承継人】
【識別番号】 304023994
【氏名又は名称】 国立大学法人山梨大学
【代表者】 山梨大学長 吉田洋二
【連絡先】 部署名 知的財産経営戦略本部 担当者 田中
正男 電話番号 0 5 5 - 2 2 0 - 8 7 5 5
内線 8 7 5 5
【その他】 1 5 文科会第 1 9 9 9 号に基づく承継

認定・付加情報

| | |
|---------|-----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-409239 |
| 受付番号 | 50401158542 |
| 書類名 | 出願人名義変更届 (一般承継) |
| 担当官 | 笹川 友子 9482 |
| 作成日 | 平成 17 年 3 月 2 日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|----------|-----------------------|
| 【承継人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 304023994 |
| 【住所又は居所】 | 山梨県甲府市武田四丁目 4 番 3 7 号 |
| 【氏名又は名称】 | 国立大学法人山梨大学 |

特願 2003-409239

出願人履歴情報

識別番号 [391012268]

| | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1991年 1月22日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住所 | 山梨県甲府市武田4丁目4-37 |
| 氏名 | 山梨大学長 |

特願 2 0 0 3 - 4 0 9 2 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 4 0 2 3 9 9 4]

1. 変更年月日 2 0 0 4 年 4 月 2 3 日
[変更理由] 新規登録
住 所 山梨県甲府市武田 4 丁目 4 - 3 7
氏 名 国立大学法人山梨大学
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 7 月 2 7 日
[変更理由] 住所変更
住 所 山梨県甲府市武田四丁目 4 番 3 7 号
氏 名 国立大学法人山梨大学